

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-193861

(P2002-193861A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 35/44		C 0 7 C 35/44	4 G 0 4 0
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	4 G 1 4 0
C 0 7 C 303/02		C 0 7 C 303/02	4 H 0 0 6
303/24		303/24	4 H 0 3 9
305/20		305/20	5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数58 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-391777 (P2000-391777)

(22) 出願日 平成12年12月25日 (2000. 12. 25)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 ベルトルド・ヌーベル

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

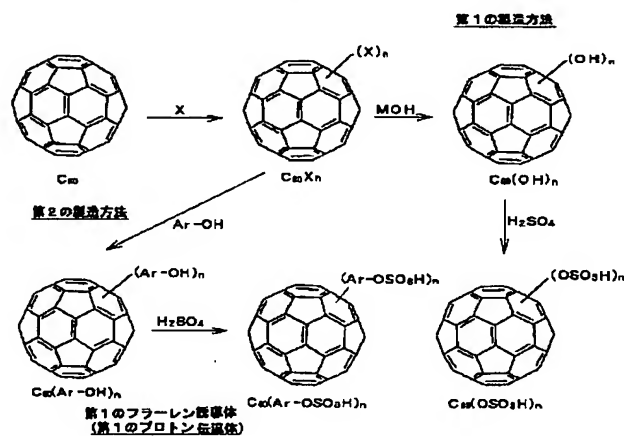
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレン誘導体の製造方法及びそのフラーレン誘導体、プロトン伝導体、並びに電気化学デバイス

(57) 【要約】

【課題】 プロトン伝導体として好適なフラーレンの如きOH基又はSO₃H基導入フラーレン又はその誘導体の効率良い製造方法、並びにこの製造方法を用いて得られる新規かつ有用なプロトン伝導体を提供すること。また、そのプロトン伝導体を用いた燃料電池等の電気化学デバイスを提供すること。

【解決手段】 フラーレン分子をハロゲン化して得られるハロゲン化フラーレンを前駆体として、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入しているフラーレン誘導体を生成する、フラーレン誘導体の製造方法。また、複数個のフラーレン誘導体を芳香族化合物と反応させて、芳香族化合物の芳香族基を介して互いに結合させる、重合化フラーレン誘導体の製造方法。これらの製造方法によって得られるフラーレン誘導体はプロトン伝導体として機能し、このプロトン伝導体を用いた燃料電池等の電気化学デバイスは、雰囲気気の制約を受けず、小型化、簡易化を実現できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フラーレン分子をハロゲン原子と反応させてハロゲン化フルーレンを生成し、前記ハロゲン化フルーレンと水酸化物又は亜硫酸塩とを反応させる工程を経て、前記フルーレン分子を構成する炭素原子にプロトン (H^+) 解離性の基を導入してなるフルーレン誘導体を生成する、フルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 2】 前記ハロゲン原子が、フッ素原子 (F)、塩素原子 (Cl) 及び臭素原子 (Br) からなる群より選ばれるハロゲン原子である、請求項 1 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 3】 前記水酸化物が MOH 、前記亜硫酸塩が M_2SO_3 (但し、M はアルカリ金属原子である。) で表される、請求項 1 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 4】 前記 MOH により水酸化フルーレンを得、前記 M_2SO_3 によりスルホン化フルーレンを得る、請求項 1 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 5】 前記水酸化フルーレンの水酸基を更に、 $-OSO_3H$ 及び/又は $-OPO(OH)_2$ に転化する、請求項 4 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 6】 前記フルーレン分子として、球状炭素クラスター分子 C_m ($m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等) を用いる、請求項 1 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 7】 有機溶媒中で前記ハロゲン化フルーレンを前記水酸化物又は亜硫酸塩と反応させる、請求項 1 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 8】 前記有機溶媒に、クラウンエーテル及び/又はルイス酸触媒を添加して前記反応を行う、請求項 7 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 9】 相間移動触媒及び/又はルイス酸触媒を用い、前記水酸化物又は亜硫酸塩の水溶液—前記有機溶媒の 2 相系で前記反応を行う、請求項 7 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 10】 プロトン伝導体としての前記フルーレン誘導体を生成する、請求項 1 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 11】 フルーレン分子とハロゲン原子とを反応させてハロゲン化フルーレンを生成し、前記ハロゲン化フルーレンと、プロトン (H^+) 解離性の基を有する芳香族化合物との置換反応を経て、前記フルーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン (H^+) 解離性の前記基を有する芳香族基を導入する、フルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 12】 ルイス酸触媒の存在下で前記置換反応を行う、請求項 11 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 13】 前記ハロゲン原子が、フッ素原子 (F)、塩素原子 (Cl) 及び臭素原子 (Br) からなる

る群より選ばれるハロゲン原子である、請求項 11 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 14】 前記プロトンを解離性の前記基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 及び $-OPO(OH)_2$ からなる群より選ばれる基である、請求項 11 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 15】 前記フルーレン分子として、球状炭素クラスター分子 C_m ($m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等) を用いる、請求項 11 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 16】 前記芳香族化合物をそれ自体溶媒として、或いは他の溶媒との混合物の形で用いる、請求項 11 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 17】 プロトン伝導体としての前記フルーレン誘導体を生成する、請求項 11 に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 18】 フルーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン (H^+) 解離性の基を有する芳香族基を導入されてなるフルーレン誘導体。

【請求項 19】 前記プロトンを解離性の前記基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 及び $-OPO(OH)_2$ からなる群より選ばれる基である、請求項 18 に記載のフルーレン誘導体。

【請求項 20】 前記フルーレン分子が球状炭素クラスター分子 C_m ($m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等) である、請求項 18 に記載のフルーレン誘導体。

【請求項 21】 プロトン伝導体として機能する、請求項 18 に記載のフルーレン誘導体。

【請求項 22】 フルーレン分子とハロゲン原子とを反応させてハロゲン化フルーレンを生成し、前記ハロゲン化フルーレン又はこの誘導体と、プロトン (H^+) 解離性の基を有する第 1 の芳香族化合物、及び第 2 の芳香族化合物との置換反応を経て、前記フルーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン (H^+) 解離性の前記基を有する前記第 1 の芳香族化合物の芳香族基を導入し、これによって得られるフルーレン誘導体の複数個を前記第 2 の芳香族化合物の芳香族基を介して互いに結合させる、重合化フルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 23】 ルイス酸の存在下で前記置換反応を行う、請求項 22 に記載の重合化フルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 24】 前記ハロゲン化フルーレン又はこの誘導体と、前記第 1 の芳香族化合物及び前記第 2 の芳香族化合物との反応を共通の系内で同時に行う、請求項 22 に記載の重合化フルーレン誘導体の製造方法。

【請求項 25】 前記ハロゲン原子が、フッ素原子 (F)、塩素原子 (Cl) 及び臭素原子 (Br) からなる群より選ばれるハロゲン原子である、請求項 22 に記載の重合化フルーレン誘導体の製造方法。

【請求項26】 前記プロトン解離性の前記基が、—OH、—OSO₃H、—COOH、—SO₃H及び—OPO(OH)₂からなる群より選ばれる基である、請求項22に記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

【請求項27】 前記第1の芳香族化合物として、単一の芳香環からなるアリール化合物を用いる、請求項22に記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

【請求項28】 前記第1の芳香族化合物をそれ自体溶媒として、或いは他の溶媒との混合物の形で用いる、請求項22に記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

【請求項29】 前記第2の芳香族化合物として下記一般式(I)で表される芳香族化合物を用いる、請求項22に記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

【化1】

一般式(I)：



(但し、nは0～5から選ばれる整数であり、Ar¹及びAr²は互いに同一の若しくは異なる置換又は無置換のアリール基である。)

【請求項30】 前記フラーレン分子として、球状炭素クラスター分子C_m (m=36、60、70、76、78、80、82、84等)を用いる、請求項22に記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

【請求項31】 前記第2の芳香族化合物の芳香族基を介して多数の前記フラーレン誘導体を三次元的に結合させてポリマー化する、請求項22に記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

【請求項32】 プロトン伝導体としての前記重合化フラーレン誘導体を得る、請求項22に記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

【請求項33】 フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン(H⁺)解離性の基を有する第1の芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体の複数個が、第2の芳香族基を介して互いに結合されてなる重合化フラーレン誘導体。

【請求項34】 前記プロトン解離性の前記基が、—OH、—OSO₃H、—COOH、—SO₃H及び—OPO(OH)₂からなる群より選ばれる基である、請求項33に記載の重合化フラーレン誘導体。

【請求項35】 前記第1の芳香族基が単一の芳香環からなるアリール基である、請求項33に記載の重合化フラーレン誘導体。

【請求項36】 前記フラーレン分子が球状炭素クラスター分子C_m (m=36、60、70、76、78、80、82、84等)である、請求項33に記載の重合化フラーレン誘導体。

【請求項37】 前記第2の芳香族基が下記一般式(I)で表される芳香族基である、請求項33に記載の重合化フラーレン誘導体。

【化2】

一般式(II)：



(但し、nは0～5から選ばれる整数であり、Ar¹及びAr²は互いに同一の若しくは異なる置換又は無置換の芳香族基である。)

【請求項38】 前記第2の芳香族基を介して多数の前記フラーレン誘導体が三次元的に結合してポリマー化されている、請求項33に記載の重合化フラーレン誘導体。

【請求項39】 プロトン伝導体として機能する、請求項33に記載の重合化フラーレン誘導体。

【請求項40】 下記(1)又は(2)の構成からなっているプロトン伝導体。

(1) フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン(H⁺)解離性の基を有する芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体を主成分として含むこと。

(2) フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン(H⁺)解離性の基を有する第1の芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体の複数個が、第2の芳香族基を介して互いに結合されてなる重合化フラーレン誘導体からなること。

【請求項41】 前記プロトン解離性の基が、—OH、—OSO₃H、—COOH、—SO₃H及び—OPO(OH)₂からなる群より選ばれる基である、請求項40に記載のプロトン伝導体。

【請求項42】 前記芳香族基又は前記第1の芳香族基が単一の芳香環からなるアリール基である、請求項40に記載のプロトン伝導体。

【請求項43】 前記フラーレン分子が球状炭素クラスター分子C_m (m=36、60、70、76、78、80、82、84等)である、請求項40に記載のプロトン伝導体。

【請求項44】 前記第2の芳香族基が下記一般式(I)で表される芳香族基である、請求項40に記載のプロトン伝導体。

【化3】

一般式(II)：



(但し、nは0～5から選ばれる整数であり、Ar¹及びAr²は互いに同一の若しくは異なる置換又は無置換の芳香族基である。)

【請求項45】 前記第2の芳香族基を介して多数の前記フラーレン誘導体が三次元的に結合してポリマー化されている、請求項40に記載のプロトン伝導体。

【請求項46】 前記プロトン伝導体が、実質的に前記フラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着された前記フラーレン誘導体からなっている、請

求項40に記載のプロトン伝導体。

【請求項47】 第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、このプロトン伝導体が下記(1)又は(2)の構成からなっている電気化学デバイス。

(1) フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン(H⁺)解離性の基を有する芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体を主成分として含むこと。

(2) フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン(H⁺)解離性の基を有する第1の芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体の複数個が、第2の芳香族基を介して互いに結合されてなる重合化フラーレン誘導体からなること。

【請求項48】 前記プロトンを解離性の基が、—OH、—OSO₃H、—COOH、—SO₃H及び—OP(O)(OH)₂からなる群より選ばれる基である、請求項47に記載の電気化学デバイス。

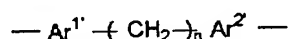
【請求項49】 前記芳香族基又は前記第1の芳香族基が単一の芳香環からなるアリール基である、請求項47に記載の電気化学デバイス。

【請求項50】 前記フラーレン分子が球状炭素クラスター分子C_m(m=36、60、70、76、78、80、82、84等)である、請求項47に記載の電気化学デバイス。

【請求項51】 前記第2の芳香族基が下記一般式(I)で表される芳香族基である、請求項47に記載の電気化学デバイス。

【化4】

一般式(II)：



(但し、nは0～5から選ばれる整数であり、Ar^{1'}及びAr^{2'}は互いに同一の若しくは異なる置換又は無置換の芳香族基である。)

【請求項52】 前記第2の芳香族基を介して多数の前記フラーレン誘導体が三次元的に結合してポリマー化されている、請求項47に記載の電気化学デバイス。

【請求項53】 前記プロトン伝導体が、実質的に前記フラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着された前記フラーレン誘導体からなっている、請求項47に記載の電気化学デバイス。

【請求項54】 前記第1極及び第2極がガス電極である、請求項47に記載の電気化学デバイス。

【請求項55】 燃料電池として構成されている、請求項54に記載の電気化学デバイス。

【請求項56】 水素-空気電池として構成されている、請求項54に記載の電気化学デバイス。

【請求項57】 前記第1極又は第2極のうち一方がガス電極である、請求項47に記載の電気化学デバイス。

【請求項58】 前記第1極及び前記第2極の少なくとも

も一方が活物質性電極である、請求項47に記載の電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロトン(H⁺)伝導材料として好適なフラーレン誘導体の製造方法及びそのフラーレン誘導体、プロトン伝導体並びに電気化学デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】図15(A)及び(B)に示されるフラーレン分子C₆₀やC₇₀等は、1985年に炭素のレーザーアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見され(Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. Nature 1985, 318, 162.)、更に5年後の1990年に炭素電極のアーカ放電法による製造方法が見出された。それ以来、フラーレン分子は炭素系半導体材料等として注目されてきた。

【0003】また、フラーレン分子を構成する炭素原子に、複数の水酸基を付加した構造を持った化合物であるポリ水酸化フラーレン(通称「フラレノール(Fullerenol)」)と呼ばれており、以下、フラレノールと称する。)は、1992年にChiangらによって最初に合成例が報告された(Chiang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Hsu, C. S.; Chowdhury, S. K.; Cameron, S.; Creegan, K. J. Chem. Soc. Commun. 1992, 1791及びChiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)。それ以来、一定量以上の水酸基を導入したフラレノールは、特に水溶性である特性が注目され、主にバイオ関連の技術分野で研究されてきた。

【0004】さらに、上記のフラレノールの水酸基がスルホン基と置き換わった化合物である硫酸水素エステル化フラレノールが1994年にChiangらによって報告された(Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)。

【0005】図16は、従来公知のフラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールの合成方法の一例を示すものである。

【0006】この従来公知の合成方法(Long Y. Chiang et al. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)では、フラーレン分子に発煙硫酸を加え、更に加水分解してフラレノールC₆₀(OH)_nを得、これを硫酸と反応させると、硫酸水素エステル化フラレノールC₆₀(OSO₃H)_nが生成される。

【0007】

【発明に至る経過】近年、例えば自動車駆動用の高分子固体電解質型の燃料電池として、パーフルオロスルホン酸樹脂(Du Pont社製のNafion(R)など)のようなプ

ロトン（水素イオン）伝導性の高分子材料を用いたものが知られている。

【0008】また、比較的新しいプロトン伝導体として、 $\text{H}_3\text{M}_{0.12}\text{P}_{0.40} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ や $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}$ などの多くの水和水を持つポリモリブデン酸類や酸化物も知られている。

【0009】これらの高分子材料や水和化合物は、湿潤状態に置かれると、常温付近で高いプロトン伝導性を示す。即ち、パーフルオロスルホン酸樹脂を例にとると、そのスルホン酸基より電離したプロトンは、高分子マトリックス中に大量に取込まれている水分と結合（水素結合）してプロトン化した水、つまりオキソニウムイオン（ H_3O^+ ）を生成し、このオキソニウムイオンの形態をとってプロトンが高分子マトリックス内をスムーズに移動することができるので、この種のマトリックス材料は常温下でもかなり高いプロトン伝導効果を発揮できる。

【0010】一方、最近になってこれらとは伝導機構の全く異なるプロトン伝導体も開発されている。即ち、Ybをドーブした SrCeO_3 などのペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物は、水分を移動媒体としなくても、プロトン伝導性を有することが見出された。この複合金属酸化物においては、プロトンはペロブスカイト構造の骨格を形成している酸素イオン間を単独でチャネリングして伝導され则认为られている。

【0011】この場合、この伝導性のプロトンは初めから複合金属酸化物中に存在しているわけではない。ペロブスカイト構造が周囲の雰囲気ガス中に含まれている水蒸気と接触した際、その高温の水分子が、ドーブによりペロブスカイト構造中に形成されていた酸素欠陥部と反応し、この反応により初めてプロトンが発生するのだと考えられる。

【0012】しかしながら、上述した各種のプロトン伝導体は次のような問題点が指摘されている。

【0013】まず、前記パーフルオロスルホン酸樹脂などのマトリックス材料では、プロトンの伝導性を高く維持するために、使用中、継続的に充分な湿潤状態に置かれることが必要である。したがって、燃料電池等のシステムの構成には、加湿装置や各種の付随装置が要求され、装置の規模が大型化したり、システム構築のコストアップが避けられない。

【0014】さらに、作動温度も、マトリックスに含まれる水分の凍結や沸騰を防ぐため、温度範囲が広くないという問題がある。

【0015】また、ペロブスカイト構造をもつ前記複合金属酸化物の場合、意味のあるプロトンの伝導が行われるためには、作動温度を500℃以上という高温に維持することが必要である。

【0016】このように、従来のプロトン伝導体は湿分を補給したり、水蒸気を必要とするなど雰囲気に対する依存性が高く、しかも作動温度が高過ぎるか又はその範

囲が狭いという問題点があった。

【0017】そこで、本出願人は、上記の如きフラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールがプロトン伝導性を示すことを見出し、特願平11-204038号及び特願2000-058116号において新規なプロトン伝導体（以下、先願発明と称する。）を提起した。この先願発明によるプロトン伝導体は、常温を含む広い温度域で用いることができ、その下限温度も特に高くはなく、しかも移動媒体としての水分を必要としないという、雰囲気依存性の小さなプロトン伝導体である。

【0018】ここで、フラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールにおけるプロトン伝導効率を支配する要因には、以下に示す2つが挙げられる。

【0019】第1要因は、構造的な側面である。プロトン輸送は量子チャネリング効果で起こると考えられており、密に詰まった固体構造を有することが望ましい。その理由は、（1）量子チャネリング効果は、プロトンを運ぶ各サイト間の距離に強く依存していること。（2）密に詰まった固体構造を有していれば、より安定した薄膜を作製することができ、それゆえに高いコンダクタンスを持ったより薄い層を供給できること。（3）プロトン伝導層を H_2 が拡散することによる H_2 のロスが減少すること、である。

【0020】第2要因には、プロトンを移送するサイトの数が挙げられる。コンダクタンスを支配する重要な要因は、プロトン移送に利用できる荷電キャリアの数である。従って、プロトン伝導層におけるプロトン移送サイトの数を増やすことによって、プロトンのコンダクタンスの向上が期待できる。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来のフラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールの合成方法では、以下に示すような問題点が生じる。

【0022】まず、フラレレン分子への水酸基の付加において、フラレレン分子を構成する炭素原子への水酸基導入位置をコントロールすることができず、また、フラレレン分子へ付加する水酸基の導入数を規定することができない（せいぜいフラレレン1分子当たり12個が限度である。）という問題である。

【0023】本発明は上記の問題点を改善するためになされたものであって、その第1の目的は、プロトン伝導体として好適なフラレノールの如き水酸基導入フラレレン等、又はその誘導体の効率良い製造方法を提供することにある。

【0024】本発明の第2の目的は、この製造方法を用いて得られる新規かつ有用なフラレレン誘導体、プロトン伝導体、並びにそれを用いた電気化学デバイスを提供することにある。

【0025】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、フラーレン分子をハロゲン原子と反応させてハロゲン化フラーレンを生成し、前記ハロゲン化フラーレンと水酸化物又は亜硫酸塩とを反応させる工程を経て、前記フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン (H^+) 解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体を生成する、フラーレン誘導体の製造方法（以下、本発明の第1の製造方法と称する。）に係るものである。

【0026】本発明はまた、フラーレン分子とハロゲン原子とを反応させてハロゲン化フラーレンを生成し、特にルイス酸触媒の存在下、前記ハロゲン化フラーレンと、プロトン (H^+) 解離性の基を有する芳香族化合物との置換反応を経て、前記フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン (H^+) 解離性の前記基を有する芳香族基を導入する、フラーレン誘導体の製造方法（以下、本発明の第2の製造方法と称する。）も提供するものである。

【0027】ここで、本発明における前記「プロトン解離性の基」とは、プロトンが電離により離脱し得る官能基を意味し、また「プロトン (H^+) の解離」とは、電離によりプロトンが官能基から離れることを意味する。

【0028】本発明の第1及び第2の製造方法によれば、フラーレン分子とハロゲンとの反応でハロゲン化フラーレンという前駆体を生成し、この前駆体を用いてフラーノール等のフラーレン誘導体導いているので、既述した従来公知の製造方法のようにフラーレン分子からフラーノールを直接合成する方法と比べて、ハロゲンの性質及びその位置に依存性を示しつつ、フラーレン分子に水酸基等が付加する数やその位置をコントロールすることが可能となり、プロトン伝導材料に適した誘導体を得ることができる。

【0029】しかも、上記のハロゲン化フラーレンを用いることにより、更にはこのハロゲン化フラーレンと反応させる芳香族化合物における前記基の導入個数を増やせるため、より高度のフラーレンの水酸化などが可能となるので、プロトン移送に利用できる荷電キャリアの数を増やすことが可能となり、プロトン伝導層におけるプロトン移送（又は輸送）サイトの数を増加し、プロトンのコンダクタンスを向上させることができる。

【0030】本発明はまた、フラーレン分子とハロゲン原子とを反応させてハロゲン化フラーレンを生成し、特にルイス酸触媒の存在下、前記ハロゲン化フラーレン又はこの誘導体と、プロトン (H^+) 解離性の基を有する第1の芳香族化合物、及び第2の芳香族化合物との置換反応を経て、前記フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン (H^+) 解離性の前記基を有する前記第1の芳香族化合物の芳香族基を導入し、これによって得られるフラーレン誘導体の複数を前記第2の芳香族化合物の芳香族基を介して互いに結合させる、重合化フラーレン誘導体の製造方法（以下、本発明の第3の製造方法

と称する。）も提供するものである。

【0031】本発明の第3の製造方法によれば、本発明の第1及び第2の製造方法と同様にハロゲン化フラーレンを用いて、プロトン (H^+) 解離性の基を有する芳香族化合物をフラーレン分子に導入すると共にフラーレン分子間を芳香族基で結合して重合体化しているため、プロトン伝導の移送サイトの位置及び個数を良好にコントロールしつつ、水酸基などの基を付加することによるフラーレン誘導体の強度の減少をその重合体化によって十分に補い、より強い薄膜を作成することができる。

【0032】本発明は、本発明の第2の製造方法によって得られ、フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン (H^+) 解離性の基を有する芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体（以下、本発明の第1のフラーレン誘導体と称する。）に係るものである。

【0033】本発明の第1のフラーレン誘導体は、上記したように、前記プロトン解離性の基の導入が前記芳香族基に対してなされるために、プロトン移送サイトの数を増やし、かつその位置をコントロール可能である。

【0034】本発明はまた、フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン (H^+) 解離性の基を有する第1の芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体の複数が、第2の芳香族基を介して互いに結合されてなる重合化フラーレン誘導体（以下、本発明の第2のフラーレン誘導体と称する。）も提供するものである。

【0035】本発明の第2のフラーレン誘導体は、本発明の第1のフラーレン誘導体の持つ利点に加え、フラーレン分子が重合化されているために、上記したように強度の大きい薄膜を形成することができる。

【0036】そして、本発明の第1及び第2のフラーレン誘導体は、本発明の第1及び第2のプロトン伝導体を構成することができる。これらのうち、本発明の第1のプロトン伝導体は、実質的にそれのみによって例えば加圧成形で薄膜化可能であり、或いは結合剤によって結着させて薄膜化可能である。また、本発明の第2のプロトン伝導体は、前記重合化フラーレン誘導体を用いるので、それ自体でポリマー化しており、結合剤を用いないで強度の大きい薄膜を形成することができる。

【0037】本発明の第1及び第2のフラーレン誘導体、並びに第1及び第2のプロトン伝導体は、上述した先願発明と同様に、プロトン解離性の基をフラーレン分子に導入したものであるから、常温を含む広い温度域で用いることができ、その下限温度も特に高くはなく、しかも移動媒体としての水分を必要としないという、雰囲気依存性の小さなプロトン伝導体となる（但し、水分が存在していてもよい）。

【0038】本発明はさらに、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、このプロトン伝導体は下記（1）又は（2）の構成からなっている電気化学デバイス（以下、本発明の電気化学

デバイスと称する。)を提供するものである。

【0039】(1) フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン (H^+) 解離性の基を有する芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体を主成分として含むこと (本発明の第1のプロトン伝導体であること)。

【0040】(2) フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン (H^+) 解離性の基を有する第1の芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体の複数個が、第2の芳香族基を介して互いに結合されてなる重合化フラーレン誘導体からなること (本発明の第2のプロトン伝導体であること)。

【0041】このように、本発明の第1又は第2のプロトン伝導体を装着した本発明の電気化学デバイスは、雰囲気の制約を受けないので、システムの小型化、簡易化を実現することが可能である。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明において、プロトン解離性の基の導入対象となる母体としてのフラーレン分子は、球状炭素クラスター分子 C_m であれば特に制限はしないが、通常は C_{36} 、 C_{60} (図15 (A) 参照)、 C_{70} (図15 (B) 参照)、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} などから選ばれるフラーレン分子の単体、もしくはこれらの2種以上の混合物が好ましく用いられる。

【0043】次に、本発明のフラーレン誘導体の例とその製造方法を説明する。

【0044】図1に、本発明の第1の製造方法の例を示すが、この本発明の第1の製造方法は、例えば、フラーレン分子 (例えば C_{60}) をハロゲン原子 X と反応させてハロゲン化フラーレン $C_{60}X_n$ を生成し、このハロゲン化フラーレンと水酸化物 MOH とを反応 (核置換反応) させる工程を経て、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基 (例えば $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-SO_3H$ 等) を有する、プロトン伝導体としてのフラーレン誘導体 ($C_{60}(OH)_n$ や、これを更に硫酸でスルホン化した $C_{60}(OSO_3H)_n$ 等) の製造方法である。

【0045】また、本発明に基づく第1の製造方法は、図示しないが、上記ハロゲン化フラーレンとしての例えば $C_{60}X_n$ と亜硫酸塩 M_2SO_3 とを反応させる工程を経て、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基としての SO_3H 基を有する、プロトン伝導体としてのフラーレン誘導体 (例えば $C_{60}(SO_3H)_n$ 等) の製造方法である。

【0046】ここで使用するハロゲン原子 X は、フッ素原子 (F)、塩素原子 (Cl) 及び臭素原子 (Br) からなる群より選ばれるハロゲン原子が好ましい (以下、同様)。これらのハロゲン原子は、後述するように、フッ素化合物や臭素などによって供給可能である。

【0047】上記ハロゲン化フラーレンは、臭化フラーレン<塩化フラーレン<フッ化フラーレンの順に安定し

ており、また上記の順に溶解性が高い。

【0048】このハロゲン化フラーレンとして、フッ化フラーレン及び塩化フラーレンを前駆体として用いることが特に好ましく、さらにフッ化又は塩化フラーレンは核置換反応を生じ易く、その核置換反応性の順序は $C-F > C-Cl > C-Br$ である。こうした反応性に基づいて反応条件を決めることは、フラーノールやその誘導体の構造を各ハロゲン化フラーレン前駆体の種類に対応して規定できるため、有効である。

【0049】図2はフラーレン分子のハロゲン化の例を示すものであり、(A)、(B)、(C) 及び (D) は、塩化フラーレン及び臭化フラーレンの例 $C_{60}Cl_{16}$ 、 $C_{60}Br_6$ 、 $C_{60}Br_8$ 、 $C_{60}Cl_{24}$ 、 $C_{60}Br_{24}$ を示すものである。図3 (A)、(B) 及び (C) はフッ化フラーレンの例 $C_{60}F_{18}$ 、 $C_{60}F_{36}$ 、 $C_{60}F_{48}$ (C_{70} の場合は通常 $C_{70}F_{36} \sim 40$) を示すものである。これらのハロゲン化フラーレンは、いくつかは主成分として生成するが、通常は混合物として生成する。

【0050】上記水酸化物 MOH 又は上記亜硫酸塩 M_2SO_3 における M は Li 、 Na 及び K より選ばれるアルカリ金属原子であることが好ましい。

【0051】上記ハロゲン化フラーレンと上記水酸化物との反応は o -ジクロロベンゼン等の不活性な有機溶媒中で行われるのが好ましく、上記有機溶媒に、クラウンエーテル及び/又はルイス酸触媒 ($AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $TiCl_4$ 等) を添加したものが、更に好ましい。上記ルイス酸触媒には $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 及び $TiCl_4$ より選ばれる触媒を用いることができる。

【0052】また、上記ハロゲン化フラーレンと上記水酸化物との反応は、 NBu_4OH 等の相間移動触媒及び/又はルイス酸触媒 (上記と同様) を用いて、室温又は昇温下で上記水酸化物の水溶液—上記有機溶媒の2相系で行うこともできる。ある場合 (例えばフッ素化フラーレンを用いる場合) には、水と反応させても水酸化を行なうことができる。

【0053】なお、上記ハロゲン化フラーレンと上記水酸化物との反応で、水酸化フラーレン (フラーノール) を得ることができ、これを硫酸によって更にスルホン化 ($-OSO_3H$ 化) 又はリン酸によってリン酸塩化 ($-OPO(OH)_2$ 化) することも可能である。このスルホン化フラーレンは、フラーノールよりもプロトン伝導性が高いという利点がある。

【0054】また、図1には、本発明の第2の製造方法と、これにより得られる本発明の第1のフラーレン誘導体 (又は第1のプロトン伝導体) の例も示す。

【0055】この本発明の第2の製造方法は、上記した本発明の第1の製造方法に基づいて生成されるハロゲン化フラーレンと、プロトン解離性の基を有する芳香族化合物との求核置換反応を経て、上記フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン解離性の上記基を有する芳

香族基を導入する、プロトン伝導体としてのフラーレン誘導体の製造方法である。

【0056】この本発明の第2の製造方法で使用可能なルイス酸触媒は特に制限されるべきものではなく、例示するならば、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 及び $TiCl_4$ より選ばれる触媒である。ルイス酸触媒の存在下では、ハロゲン化フラーレンがカルボカチオンを形成し、これがフェノール等の芳香族化合物と親電子的な置換反応を起すことができる。この置換反応は、フラーレン分子のハロゲン原子導入位置で選択的に生じ、ハロゲン化フラーレンに対応した芳香族基置換フラーレンを確実に得ることができる。

【0057】上記プロトンを解離し得る上記基は、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 及び $-OPO(OH)_2$ からなる群より選ばれるものであってよい（以下、同様）。

【0058】上記芳香族化合物は、それ自体溶媒として、或いは他の溶媒（例えばo-ジクロロベンゼン）との混合物の形で用いることも可能である。

【0059】さらに、フラーレン分子に付加する上記芳香族基が、例えばフェノール基のようなアリール基であってよいが、1つの芳香環に1つ又は2個以上の水酸基等を有する芳香族化合物（例えばレゾルシノール）を用いてよく、2個以上の水酸基等を有する芳香族化合物を用いれば、容易にプロトン移送サイトを増やすことが可能となる。

【0060】図4（A）は、本発明の第2の製造方法の例と、これにより得られる $C_{60}(Ar-OH)_5Cl$ を示し、また、図4（B）、（C）は同様にして得られる $C_{70}(Ar-OH)_{10}$ 、 $C_{60}(Ar-OH)_{18}$ を示す。例えば、フェノール化されたフラーレンは、図1に示すように硫酸によって更にスルホン化できる。

【0061】図5は、本発明の第3の製造方法と、これにより得られる本発明の第2のフラーレン誘導体（第2のプロトン伝導体）の例を示すものである。

【0062】この本発明の第3の製造方法では、上記本発明の第1の製造方法に基づいて生成されるハロゲン化フラーレンと、プロトン解離性の基を有する第1の芳香族化合物、及び第2の芳香族化合物との（特にルイス酸触媒の存在下での）反応を経て、フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン解離性の前記基を有する前記第1の芳香族化合物の芳香族基を導入し、これによって得られるフラーレン誘導体の複数個を上記第2の芳香族化合物の芳香族基（この芳香族基も上記と同様の求核置換反応で導入）を介して互いに結合させる、プロトン伝導体としての重合化フラーレン誘導体を製造するものである。

【0063】この本発明の第3の製造方法は、上記反応を共通の系内で（例えば単一の容器内で）行なうことができ、重合化により得られるフラーレン誘導体における

プロトン移送サイトの数は、上記の第1及び第2の芳香族化合物の比率で決めることができる。また、上記のハロゲン化フラーレンと上記の第1の芳香族化合物との反応をまず行い（この場合、ポリマーに必要なハロゲン原子を所定数フラーレン分子に残しておく。）、次いで上記の第2の芳香族化合物を反応させてポリマー化する、2段階反応としてよい。

【0064】また、この製造方法で使用されるルイス酸触媒は特に制限されるべきものではなく、例示するならば、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 及び $TiCl_4$ からなる群より選ばれる触媒である。

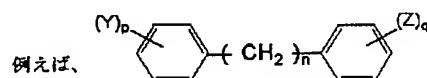
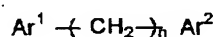
【0065】上記第1の芳香族化合物として、例えばフェノールのようなアリール化合物を用いてよいが、1つの芳香環に1つ又は2個以上の水酸基等を有する芳香族化合物を用いてよく、2個以上の水酸基等を有するもの（例えば、レゾルシノール）を用いれば、容易にプロトン移送サイトを増やすことが可能となる。

【0066】また、上記第1の芳香族化合物をそれ自体溶媒として、或いは他の溶媒（例えばo-ジクロロベンゼン）との混合物の形で用いることも可能である。

【0067】上記第2の芳香族化合物として、下記一般式（I）で表される芳香族化合物を用いることが好ましい。

【化5】

一般式（I）：



（但し、 n 、 p 及び q は0～5から選ばれる整数であり、 Ar^1 及び Ar^2 は互いに同一の若しくは異なる置換又は無置換のアリール基であり、 Y 及び Z は互いに同一の若しくは異なる置換基、例えば前記したプロトン解離性の水酸基等である。）

【0068】また、上記第2の芳香族化合物の芳香族基を介して多数の上記フラーレン誘導体を三次元的に結合させてポリマー化することができる。なお、フラーレン誘導体間を結合するチェーンとしての上記第2の芳香族化合物の構造は、上記一般式（I）において、 Ar^1 及び Ar^2 が無置換のもの（例えばベンゼン環基）に限られるべきものではなく、例えばベンゼン環に水酸基を1又はそれ以上導入したもの等、いくつかのバリエーションを持たせることも可能である。後者の場合は、水酸基等により、プロトン移送サイトを第2の芳香族化合物においても増やせる可能性がある。

【0069】上記した本発明の第2の製造方法に基づいて得られる本発明の第1のフラーレン誘導体は、図1、図2及び図4に示すように、フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン解離性の基を有する芳香族基が導

入されてなる、プロトン伝導体として機能するフラーレン誘導体である。

【0070】この本発明の第1のフラーレン誘導体では、上記芳香族基が例えばフェノール基のようなアリール基であってよいが、1つ又は2個以上の水酸基等を有する芳香族基であれば、容易にプロトン移送サイトを増やすことが可能である。

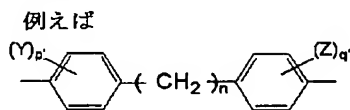
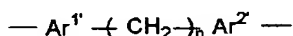
【0071】また、本発明の第3の製造方法に基づいて得られる本発明の第2のフラーレン誘導体は、図5に示す如く、フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン解離性の基を有する第1の芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体の複数個が、第2の芳香族基を介して互いに結合されてなる、プロトン伝導体として機能する重合化フラーレン誘導体である。

【0072】この本発明の第2のフラーレン誘導体では、上記第1の芳香族基が、例えばフェノール基のようなアリール基であってよいが、1つ又は2個以上の水酸基等を有した芳香族基であれば、容易にプロトン移送サイトを増やすことができる。

【0073】また、上記第2の芳香族基が下記一般式(II)で表される芳香族基であることが好ましい。

【化6】

一般式(II)：



(但し、 n 、 p' 及び q' は0～5から選ばれる整数であり、 $\text{Ar}^{1'}$ 及び $\text{Ar}^{2'}$ は互いに同一の若しくは異なる置換又は無置換の芳香族基であり、 Y 及び Z は互いに同一の若しくは異なる置換基、例えば前記したプロトン解離性の水酸基等である。)

【0074】なお、フラーレン誘導体間を結合するチェーンとしての上記第2の芳香族基の構造は、上記一般式(II)において、 $\text{Ar}^{1'}$ 及び $\text{Ar}^{2'}$ が無置換のもの(例えばベンゼン環基)に限られるべきものではなく、例えばベンゼン環に水酸基を1又はそれ以上導入したもの等、いくつかのバリエーションを持たせることも可能である。後者の場合は、水酸基等により、プロトン移送サイトを第2の芳香族化合物においても増やせる可能性がある。

【0075】上記重合化フラーレン誘導体は、上記第2の芳香族基を介して多数の上記フラーレン誘導体が三次元的に結合してポリマー化されていることが、好ましい。

【0076】本発明の第1及び第2のフラーレン誘導体に付加されている水酸基の数やその分子内配置などにはいくつかのバリエーションを持たせることも可能であり、更にこの水酸基を有するフラーレン誘導体をスルホ

ン化することができる。スルホン化されたフラーレン誘導体には、一つの分子内にスルホン基のみを含むものもあるし、或いはスルホン基と水酸基をそれぞれ1つ又は複数個導入すること等、種々の変形が可能である。

【0077】上記した本発明の第1及び第2のプロトン伝導体は、実質的に前記フラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着された前記フラーレン誘導体からなっている。

【0078】例えば、本発明の第1の製造方法に基づいて得られるフラーノールを図6(A)に概略図示するように、凝集体とし、近接し合ったフラーノール分子(図中、○はフラーレン分子を示す。)の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特性(換言すれば、フラーノール分子のフェノール性水酸基からの H^+ の解離性)を発揮することを知見することができた。

【0079】また、フラーノール以外に、例えば図6(B)に示すような複数のスルホン基を持つフラーレン誘導体を、凝集体として用いることもできる。

【0080】さらに、本発明のプロトン解離性の基は上記の水酸基及びスルホン基に限られるべきものではなく、例示するならば、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 及び $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ より選ばれる基である。

【0081】さらに、本発明ではフラーノール誘導体を製造するために、上記ハロゲン化フラーレンを前駆体として經由するため、一つのフラーレン分子中に多くの OH 基、 SO_3H 基及び/又は水酸基含有芳香族基等のプロトン解離性の基を導入することができるようになり、プロトン伝導体のプロトンの移送サイトの体積当たりの数密度が多くなる。また、ハロゲンの性質に依存性を示すため、プロトン解離性の基の付加数や位置を明確に決定することが可能となる。

【0082】また、プロトン伝導性は、水酸基に替えてスルホン基をフラーレン分子の構成炭素原子に導入したとき、より顕著となる。

【0083】フラーレン分子への水酸基等の付加数を増やすと、得られるフラーレン誘導体のプロトン伝導特性は高くなり、強度は低くなることもあるが、本発明の第2のフラーレン誘導体のように重合化することによって、プロトン伝導特性を保ちながら、強度を高めることが可能となる。

【0084】本発明の第1又は第2のプロトン伝導体(本発明の第1及び第2のフラーレン誘導体)は、各種の電気化学デバイスに好適に使用できる。

【0085】すなわち、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなる基本的構造体において、そのプロトン伝導体に本発明の第1又は第2のプロトン伝導体を好ましく適用することができる。

【0086】具体的には、第1極及び／又は第2極がガス電極である電気化学デバイスとか、第1極及び第2極の少なくとも一方が活物質性電極を用いる電気化学デバイスなどに対し、本発明の第1又は第2のプロトン伝導体を好ましく適用することが可能である。

【0087】この場合、プロトン伝導体を実質的に上記フラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着されていることが好ましい。

【0088】以下、実質的に上記フラーレン誘導体のみからなるプロトン伝導体を燃料電池に適用した例を説明する。

【0089】その燃料電池のプロトン伝導は図7の模式図に示すようになり、プロトン伝導部1は第1極（たとえば水素極）2と第2極（たとえば酸素極）3との間に挟持され、解離したプロトンは図示矢印方向に沿って第1極2側から第2極3側へと移動する。

【0090】図8は、本発明の第1又は第2のプロトン伝導体をプロトン伝導部に用いた燃料電池の具体例を示すものである。

【0091】この燃料電池は、触媒2a及び3aをそれぞれ密着又は分散させた互いに対向する、端子8及び9付きの負極（燃料極又は水素極）2及び正極（酸素極）3を有し、これらの両極間に、フラーレン誘導体を加圧成形してなる膜状のプロトン伝導部1が挟着されている。

【0092】使用時には、負極2側では導入口12から水素が供給され、排出口13（これは設けないこともある。）から排出される。燃料（H₂）14が流路15を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導部1で発生したプロトンとともに正極3側へ移動し、そこで導入口16から流路17に供給されて排気口18へ向かう酸素（空気）19と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

【0093】かかる構成の燃料電池は、プロトン伝導部1でプロトンが解離しつつ負極2側から供給されるプロトンが正極3側へ移動するので、プロトンの伝導率が高い特徴がある。従って、加湿装置等は不必要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができる。

【0094】なお、本発明の第2のプロトン伝導体は、上記の重合化フラーレン誘導体からなるので、それ自体でフィルム形成能があり、結合剤なしでもプロトン伝導部を形成し得、またフラーレン誘導体の水酸基等による膜の脆弱化を克服できる。これに対して本発明の第1のプロトン伝導体は、加圧成形（凝集体）によってプロトン伝導部を形成できる以外に、結合剤によって結着されることによって、強度の十分なプロトン伝導部を形成できる。

【0095】この場合、結合剤として使用可能な高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーの1種又は2種以上が用いられ、そのプロトン伝導部中の配合量

は、通常、20重量%以下に抑える。20重量%を超えると、プロトンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

【0096】このような構成のプロトン伝導部も、フラーレン誘導体をプロトン伝導体として含有するので、上記した実質的にフラーレン誘導体のみからなるプロトン伝導体と同様のプロトン伝導性を発揮することができる。

【0097】しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する成膜性が付与されており、フラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度が大きく、かつガス透過防止能を有する柔軟なプロトン伝導性薄膜（厚みは通常300μm以下）として用いることができる。

【0098】なお、前記高分子材料としては、プロトンの伝導性をできるだけ阻害（フラーレン誘導体との反応等による）せず、成膜性を有するものなら、特に限定はしない。通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられる。その具体例を挙げると、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールなどがあり、これらは次に述べる理由からも、好ましい高分子材料である。

【0099】まず、ポリフルオロエチレンが好ましいのは、他の高分子材料に比べ、少量の配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、3重量%以下、好ましくは0.5～1.5重量%と少量ですみ、薄膜の厚みは通常、100μmから1μmまでと薄くできる。

【0100】また、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールが好ましいのは、よりすぐれたガス透過防止能を有するプロトン伝導性薄膜が得られるからである。この場合の配合量は5～15重量%の範囲とするのがよい。

【0101】ポリフルオロエチレンにせよ、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールにせよ、それらの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜に悪影響を及ぼすことがある。

【0102】本発明の各フラーレン誘導体が結合剤によって結着されてなるプロトン伝導部の薄膜を得るには、加圧成形や押出し成形を始め、公知の成膜方法を用いればよい。

【0103】図12には、本発明が適用可能な水素-空気電池を示すものである。これは、薄膜状のプロトン伝導体（本発明の各フラーレン誘導体の単独、又は結合剤との混合物からなるプロトン伝導体）20を中にして水素極21と空気極22とが対向配置され、これらの外側を、テフロン（登録商標）板24aと、多数の孔25を設けたテフロン板24bとで挟み込み、全体をボルト26a、26b及びナット27a、27bにより固定したもので、各極から外部に水素極リード28a、空気極リ

ード28bが取出されている。

【0104】また、図13に示す電気化学デバイスは、内面に負極活物質層30を設けた負極31と、外面にガス透過支持体32を設けた正極33（ガス電極）との間に、プロトン伝導体34が挟持された構造を有しており、このプロトン伝導体34に本発明の各フラーレン誘導体の単独、又は結合剤との混合物からなるプロトン伝導体が用いられる。なお、負極活物質には、水素吸蔵合金又はフラーレンなどのカーボン材料に水素吸蔵合金を担持させたものが好ましく、ガス透過支持体32には、たとえば多孔性のカーボンペーパーなどが用いられ、正極33は、たとえば白金をカーボン粉末に担持させた材料をペースト状に塗布、形成するのが好ましい。なお、負極31の外端と正極33の外端との隙間は、ガasket 35により塞がれている。この電気化学デバイスでは、正極33側に水分を存在させて、充電を行うことができる。

【0105】また、図14に示す電気化学デバイスは、内面に負極活物質層37を設けた負極38と、内面に正極活物質層39を設けた正極40との間に、薄膜状の本発明の各フラーレン誘導体に結合剤を導入してなるプロトン伝導体41を挟持させた構造を有し、正極活物質としては、たとえば水酸化ニッケルを主成分とするものが用いられる。なお、この電気化学デバイスも負極38の外端と正極40の外端との隙間は、ガasket 42によって塞がれている。

【0106】上述した図12～図14のいずれの電気化学デバイスも、実質的に本発明の各フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を用いた図7及び図8の電気化学デバイスと同様のメカニズムでプロトン伝導効果を発揮することができる。しかも、プロトン伝導体はフラーレン誘導体を成膜性のある高分子材料と併用すると、強度の向上した、さらにはガス透過性の小さな薄膜の形で使用することができ、良好なプロトン伝導性を発揮することが可能である。

【0107】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

【0108】＜ハロゲン化フラーレン（前駆体）の合成1＞この合成は、文献（Paul R. Birkett et al., Nature 1992, 357, 479）を参考にして行なった。

【0109】フラーレン分子（ C_{60} ）と臭素（ Br_2 ）を四塩化炭素中で反応させて、紫紅の板状の化合物を生成した（収率は92%であった）。この生成物のFT-IR測定を行ったところ、上記文献に示されている $C_{60}Br_6$ のIRスペクトルとほぼ一致し、この反応生成物が目的物質である臭化フラーレン（ $C_{60}Br_6$ ）と確認された。

【0110】＜フラーレン誘導体：ポリ水酸化フラーレンの合成1＞上記反応で得られたハロゲン化フラーレン

（ $C_{60}Br_6$ ）を、*o*-ジクロロベンゼン（ODCB）にルイス酸触媒として $AlCl_3$ を添加した不活性な溶媒中、室温下で水酸化物（ $NaOH$ ）と反応させ、ポリ水酸化フラーレン（フラレノール）（ $C_{60}(OH)_6$ ）を得た。

【0111】＜フラーレン誘導体凝集ペレットの製造1＞次に、上記反応で得られたフラレノールの粉末90mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行なった。この時のプレス圧は約7ton/cm²であった。その結果、このフラレノールの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約300ミクロンで、これを実施例1のペレットとした。

【0112】＜ハロゲン化フラーレン（前駆体）の合成2＞この合成は、文献（Olga V. Boltalina et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1998, 649）を参考にして行なった。

【0113】フラーレン分子（ C_{60} ）25mgと MnF_3 120mgの混合物をニッケル管（長さ30mm×直径5mmで、片端がふさがれている）に導入して、上記ニッケル管をガラス管内に設置した。ガラス管を減圧し、次いで、アルゴンを満たして0.5mbaの圧力にし、30分内で350℃まで加熱し、この温度を24時間保持した。その後、原料は薄い茶色から、オレンジ黄色を通過し、ほとんど白い状態にまで変化したので、冷却して、白い粉末を得た。この白い粉末のFT-IR測定を行ったところ、上記文献に示されている $C_{60}F_{36}$ のIRスペクトルとほぼ一致し、この白い粉末が目的物質である、フッ化フラーレン（ $C_{60}F_{36}$ ）と確認された（収率30%）。

【0114】＜フラーレン誘導体：ポリ水酸化フラーレンの合成2＞上記のフッ化フラーレン（ $C_{60}F_{36}$ ）を上記のフラーレン誘導体の合成1と同様の方法で処理し、対応するポリ水酸化フラーレン（フラレノール）（ $C_{60}(OH)_{36}$ ）を得た。

【0115】＜フラーレン誘導体凝集ペレットの製造2＞上記フラーレン誘導体凝集ペレットの製造1と同様の方法で、フッ化フラーレンより合成したフラレノールをペレット化した。そのペレットは厚みが約300ミクロンで、これを実施例2のペレットとした。

【0116】＜フラーレン誘導体：硫酸水素エステル（全エステル化）の合成3＞この合成は、文献（Chiang, L.Y.; Wang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Soled, S.; Cameron, S.J. Org. Chem. 1994, 59, 3960）を参考にして行なった。

【0117】上記フラーレン誘導体の合成1で得られたフラレノールの粉末1gを60mlの発煙硫酸中に投下し、室温にて窒素雰囲気下で3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に

少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、上記文献中に示されている、全ての水酸基が硫酸水素エステル化されたもののIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質($C_{60}(OSO_3H)_6$)であると、確認できた。

【0118】<フラーレン誘導体：硫酸水素エステル凝集ペレットの製造3>このポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの粉末70mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7ton/cm²であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを実施例3のペレットとした。

【0119】<フラーレン誘導体：硫酸水素エステル(部分エステル化)の合成4>上記フラーレン誘導体の合成1で得られたフラーノールの粉末2gに発煙硫酸30mlを加え、フラーノールに付加している水酸基を一部エステル化した。

【0120】<フラーレン誘導体：硫酸水素エステル凝集ペレットの製造4>一部が硫酸水素エステル化された上記のポリ水酸化フラーレンの粉末80mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7ton/cm²であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを実施例4のペレットとした。

【0121】<ハロゲン化フラーレン(前駆体)の合成3>この合成は、文献(Paul R. Birkett et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1995, 683)を参考にして行った。

【0122】乾燥ベンゼン60ml中にフラーレン分子(C_{60})を46.6mg含む溶液に、乾燥ベンゼン5ml中にヨウ素一塩化物150mgを含む溶液を添加した。この混合液を攪拌し、室温で3日間放置した。次に、溶媒及びヨウ素を、オレンジ色の微晶質の固体60.7mgを残すように、減圧下で、除去した。生成物をペンタンで洗浄し、洗浄後、60℃まで加熱した。圧力を0.1mmHgまで減圧して、5時間その温度を保ち続けたところ、深いオレンジ色の結晶が得られた。

【0123】得られた結晶のFT-IR測定を行ったところ、上記文献に示されている $C_{60}Cl_6$ のIRスペクトルとほぼ一致し、この結晶が目的物質である塩化フラーレン($C_{60}Cl_6$)と確認された。

【0124】<フラーレン誘導体の合成5>得られた上記ハロゲン化フラーレン($C_{60}Cl_6$)を、室温下で、

ルイス酸触媒($AlCl_3$)の存在下、o-ジクロロベンゼン(ODCB)中でフェノール(C_6H_5OH)と反応させ、その結果としてフラーレン誘導体 $C_{60}(C_6H_4OH)_5Cl$ 又は $C_{60}(C_6H_4OH)_6$ を得た。

【0125】<フラーレン誘導体凝集ペレットの製造5>次に、このフラーレン誘導体の粉末90mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7ton/cm²であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約300ミクロンで、これを実施例5のペレットとする。

【0126】<フラーレン誘導体：硫酸水素エステル(全エステル)の合成6>フラーレン誘導体の合成5で得たフラーレン誘導体 $C_{60}(C_6H_4OH)_5Cl$ 又は $C_{60}(C_6H_4OH)_6$ に発煙硫酸を加え、フラーレン誘導体に付加している水酸基を全てエステル化したところ、フラーレン誘導体硫酸水素エステル $C_{60}(C_6H_4OSO_3H)_5Cl$ 又は $C_{60}(C_6H_4OSO_3H)_6$ が得られた。

【0127】<フラーレン誘導体：硫酸水素エステル凝集ペレットの製造6>このフラーレン誘導体硫酸水素エステルの粉末70mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7ton/cm²であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを実施例6のペレットとした。

【0128】<フラーレン誘導体の合成7>上記ハロゲン化フラーレン前駆体の合成5で得られたハロゲン化フラーレン($C_{60}Cl_6$)を、室温下で、ルイス酸触媒($AlCl_3$)の存在下、o-ジクロロベンゼン(ODCB)中でレゾルシノール($C_6H_4(OH)_2$)と反応させ、その結果としてフラーレン誘導体 $C_{60}(C_6H_4(OH)_2)_5Cl$ 又は $C_{60}(C_6H_4(OH)_2)_6$ を得た。

【0129】<フラーレン誘導体凝集ペレットの製造7>次に、このフラーレン誘導体の粉末90mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7ton/cm²であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約300ミクロンで、これを実施例7のペレットとした。

【0130】<フラーレン誘導体：硫酸水素エステル(全エステル化)の合成8>フラーレン誘導体の合成6で得たフラーレン誘導体 $C_{60}(C_6H_4(OH)_2)_5Cl$ 又は $C_{60}(C_6H_4(OH)_2)_6$ に発煙硫酸を加え、フ

ーレン誘導体に付加している硫酸基を全てエステル化したところ、フラーレン誘導体硫酸水素エステル $C_{60}(C_6H_4(OSO_3H)_2)_5Cl$ 又は $C_{60}(C_6H_4(OSO_3H)_2)_6$ が得られた。

【0131】＜フラーレン誘導体硫酸水素エステル凝集ペレットの製造8＞このフラーレン誘導体硫酸水素エステルの粉末70mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7トン/cm²であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを実施例8のペレットとした。

【0132】＜ハロゲン化フラーレン（前駆体）の合成4＞フラーレン分子(C_{60}) 1.76g (2.445×10^{-3} mol) を CoF_3 10.9g (9.405×10^{-2} mol, 38.5 eq.) 及びNi粉(Nilaco、粒子径3-7μm) 4.29g (7.3×10^{-2} mol) と共にボックスにて粉碎し、得られた混合物をステンレス製の容器に満たした。尚、上記ステンレス製の容器の側壁は、良好な熱接触を提供することができる。ステンレスシートによって覆われた上記容器に直径3mmの孔を設け、この容器を予め50℃に熱しておいた石英管の中に設置し、続いて0.05mbarまで減圧し、3時間内で290℃(1.3℃/min)まで加熱した。280℃まで達したら、80mbarのアルゴン圧を導入した。次いで、温度が290℃まで達したら、さらに1℃/minの割合で350℃まで上昇させた。290℃から始めたら、石英管の冷却部分に反応生成物の堆積が観測できた。14時間後、加熱を止め、上記容器を室温までもどし、上記容器中に堆積した反応生成物： $C_{60}F_{40-44}$ を取り出した。上記反応生成物は、淡い黄色若しくは殆ど白い粉状の化合物であり、収量は1.38g(収率37.2%)であった。

【0133】この化合物の分光分析を行った結果を以下に示す。

Mass スペクトル(MALDI-TOF, 4-ヒドロキシけい皮酸、ネガティブモード): 1537.6($C_{60}F_{43}$), 1518.5($C_{60}F_{42}$), 1499.6($C_{60}F_{41}$), 1461.5($C_{60}F_{39}$), 1423.5($C_{60}F_{37}$), 1385.6($C_{60}F_{35}$)。

IR スペクトル(KBr): 1621w, 1166.3(vs, (C-F)), 1134.1(vs, (C-F)), 877.1(w), 571.1(w), 595.1(w)。

UV/Vis スペクトル(メチレンクロライド): 325(sh)

【0134】＜フラーレン誘導体の合成9＞上記ハロゲン化フラーレンの合成4と同様の方法で得られた $C_{60}F_{40-44}$ (1.37×10⁻³ mol) をボックスの中に Na_2SO_3 7.65g (46 eq.) と共にアルゴンの存在下、ボールミルで60時間微粉碎したところ、メタノールやTHF(テトラヒドロフラン)のような溶媒には溶解しない、高い水溶性の化合物が得られた。この反

応混合物の過剰な塩を除去するために、溶離液としての水と共にシリカゲル塔に通して精製した。陽イオン交換器(Mitsubishi Chemical America Inc., Daion カチオン交換樹脂 SK1B, カラム長さ約30cm)を通した後、水を除去したところ、固体の大部分が黒若しくは濃い茶色の化合物 $C_{60}(SO_3H)_nF_m$ ($n=5\sim7$, 例えば6, m は10~20, 例えば約15)が得られ、この生成物をオイルポンプによる真空室にて乾燥した。

【0135】なお、上記得られた $C_{60}(SO_3H)_nF_m$ を、例えば水酸化物($NaOH$ 等)と更に反応させ、フラーレン誘導体としての $C_{60}(SO_3H)_n(OH)_m$ を生成することもでき、また上記 $C_{60}(SO_3H)_n(OH)_m$ をエステル化してフラーレン誘導体としての $C_{60}(SO_3H)_n(OSO_3H)_m$ などを合成することも可能である。

【0136】＜フラーレン誘導体凝集ペレットの製造9＞次に、このフラーレン誘導体の粉末90mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7トン/cm²であった。その結果、このフラーレン誘導体の粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約300ミクロンで、これを実施例9のペレットとする。

【0137】＜重合化フラーレン誘導体の合成10＞ハロゲン化フラーレンの合成3と同様の方法で得られた塩化フラーレン $C_{60}Cl_{12}$ をフェノール(C_6H_4OH)及びビフェニルとルイス酸触媒($AlCl_3$)の存在下、 o -ジクロロベンゼン中で反応させ、ポリマー化された重合化フラーレン誘導体($C_{60}(C_6H_4OH)_8$ を単位モノマーとし、これがビフェニル基で結合されたポリマー)を得た。この重合化フラーレン誘導体をペレット化し、これを実施例10のペレットとした。

【0138】＜比較のフラーレン凝集ペレットの製造＞比較のため、前記実施例で合成原料に用いたフラーレン C_{60} の粉末90mgをとり、直径16mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7トン/cm²であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に比較的すぐれており、割合容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを比較例1のペレットとした。

【0139】＜比較のポリ硫酸化フラーレンの合成＞比較のため、従来公知の合成方法(Long Y. Chiang et al. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)に基づいて、 C_{70} を約15%含む C_{60}/C_{70} フラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30ml中に投じ、窒素雰囲気中で57℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3

回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの 2 : 1 混合液で 2 回洗浄したあと、40℃にて減圧中で乾燥させた。さらに、この乾燥物を 60 ml のイオン交換水中に入れ、85℃で窒素によるバブリングを行いながら 10 時間攪拌した。反応生成物は遠心分離によって沈殿物を分離し、この沈殿物をさらに純水で数回洗浄し、遠心分離を繰り返した後に、40℃で減圧乾燥した。このようにして得られた茶色の粉末の FT-IR 測定を行ったところ、上記文献に示されている $C_{60}(OH)_{12}$ の IR スペクトルとほぼ一致し、この粉末がポリ水酸化フラーレン ($C_{60}(OH)_{12}$) と確認された。

【0140】＜比較のポリ水酸化フラーレン凝集ペレットの製造＞次に、このポリ水酸化フラーレンの粉末 90 mg をとり、直径 15 mm の円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約 7 トン/cm² であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約 300 ミクロンで、これを比較例 2 のペレットとした。

【0141】＜各実施例および比較例で得たペレットのプロトン伝導率測定＞前記実施例 1～10、および比較例 1 のペレットの伝導率を測定するために、まず、ペレットと等しい直径 15 mm のアルミニウム板でそれぞれのペレットの両側を挟み、これに 7 MHz から 0.01 Hz までの交流電圧（振幅 0.1 V）を印加し、各周波数における複素インピーダンスを測定した。測定は、乾燥雰囲気下で行った。

【0142】インピーダンス測定に関し、上記ペレットからなるプロトン伝導体のプロトン伝導部 1 は、電気的
には、図 9 (A) に示すような等価回路を構成しており、抵抗 4 と容量 5 の並列回路で表されるプロトン伝導部 1 も含めて第 1 極 2 と第 2 極 3 との間にそれぞれ容量 6 と 6' とを形成している。なお、容量 5 はプロトンが移動するときの遅延効果（高周波のときの位相遅れ）を表し、抵抗 4 はプロトンの動き易さのパラメータを表す。

【0143】ここで、測定インピーダンス Z は、 $Z = R_e(Z) + i \cdot I_m(Z)$ で表され、上記等価回路で示されるプロトン伝導部の周波数依存性を調べた。

【0144】なお、図 9 (B) はプロトン解離性のない通常のフラーレン分子を用いた場合（比較例 1）の等価回路である。

【0145】図 10 に、実施例 1 および比較例 1 におけるペレットについてのインピーダンス測定結果を示す。

【0146】これによれば、比較例 1 においては、複素インピーダンスの周波数特性はおおよそキャパシター単独の挙動と同様であり、フラーレン自体の凝集体については荷電粒子（電子、イオンなど）の伝導挙動は一切観測されなかった。それに比べて実施例 1 の場合は、高周波数部分に偏平ではあるが、非常にきれいな単一の半円状円弧を見ることができる。これは、ペレット内部においてなんらかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。さらに、低周波数領域においては、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測される。これは、徐々に直流電圧に近づくにつれてアルミ電極との間で荷電粒子のブロッキングが生じていることを示しており、当然、アルミ電極側における荷電粒子は電子であるから、ペレット内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以外の荷電粒子、すなわちイオンであることがわかる。用いたフラーノールの構成から、この荷電粒子はプロトン以外には考えられない。

【0147】高周波数側に見られる円弧の X 軸切片から、この荷電粒子の伝導率を求めることができ、実施例 1 のペレットにおいては、おおよそ $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ と計算される。更に、実施例 2～10 のペレットについても同様の測定を行ったところ、実施例 1 の場合と全体の形状については同様なインピーダンスの周波数特性となった。ただし、円弧部分の X 切片から求められる伝導率は表 1 に示すようにそれぞれ異なる値となった。

【0148】

【表 1】表 1 本発明に基づくプロトン伝導体ペレットの伝導率（25℃）

ペレット種類	フラーレン誘導体	伝導率 (S/cm)
実施例 1	$C_{60}(OH)_6$	5×10^{-6}
実施例 2	$C_{60}(OH)_{36}$	—
実施例 3	$C_{60}(OSO_3H)_6$	9×10^{-4}
実施例 4	$C_{60}(OSO_3H)_x(OH)_y$	2×10^{-5}
実施例 5	$C_{60}(Ph-OH)_6$	2×10^{-6}
実施例 6	$C_{60}(Ph-OSO_3H)_6$	4×10^{-4}
実施例 7	$C_{60}(Ph-(OH)_2)_6$	3×10^{-6}
実施例 8	$C_{60}(Ph-(OSO_3H)_2)_6$	7×10^{-4}
実施例 9	$C_{60}(SO_3H)_6F_{16}$	$4 \times 10^{-3*}$
実施例 10	重合化 $C_{60}(Ph-OH)_6$	3×10^{-6}

* 湿潤状態では $5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$

SO₃H基やSO₃H基に置き換わるとペレット中の伝導率は大きくなる傾向を示している。これは、水酸基よりもOSO₃H基やSO₃H基の方が水素の電離が起こり易いことによるものである。そして、水酸基、OSO₃H基、SO₃H基のいずれの場合も、または双方が混在する場合においても、この種のフラーレン誘導体の凝集体は、乾燥雰囲気中において、室温でプロトン伝導が可能であることを見出すことができた。

【0150】なお、実施例2はフラーレン分子を構成する炭素原子に例えばOH基を過剰に導入したため、上記フラーレン分子の共鳴構造が崩れることがあり、アルコール性が増し、伝導率の測定が行えないことがあった。

【0151】次に、実施例1のペレットを用い、上記の複素インピーダンス測定を120℃から-40℃までの温度範囲で行い、その時の高周波側の円弧から求めた伝導率の温度依存性を調べた。結果をアレニウス型のプロットとして示したのが図11である。このように、120℃から-40℃において伝導率が鋭く直線的に変化していることがわかる。つまり、同図はこの温度範囲において単一のイオン伝導機構が進行可能であることを示している。すなわち、本発明のプロトン伝導体は、室温を含む広い温度範囲、特に120℃といった高温や-40℃といった低温においても伝導が可能である。

【0152】

【発明の作用効果】以上に明らかなように、本発明のフラーレン誘導体の製造方法は、ハロゲン化フラーレンを前駆体として経路するため、フラーレン分子を構成する炭素原子に付加するプロトン解離性の基の導入数及び導入位置をコントロールすることが可能となり、より多くの数のプロトン解離性の基を導入することができる。

【0153】また、本発明のフラーレン誘導体の製造方法によって得られるフラーレン誘導体は、高いプロトン伝導性を発揮することができ、これを装着した本発明の電気化学デバイスは、雰囲気の影響を受けないので、システムの小型化簡易化を実現することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1及び第2の製造方法及びこの製造

方法で得られるフラーレン誘導体の例を示す図である。

【図2】本発明の第1の製造方法及びこの製造方法で得られるフラーレン誘導体の例を示す構造図である。

【図3】本発明の第1の製造方法におけるハロゲン化フラーレン（前駆体）としてのフッ化フラーレンの例を示す図である。

【図4】本発明の第1の製造方法及びこの製造方法で得られるフラーレン誘導体の例を示す図である。

【図5】本発明の第3の製造方法及びこの製造方法で得られる重合化フラーレン誘導体の例を示す図である。

【図6】本発明のプロトン伝導体の例を示す模式図である。

【図7】本発明の実施の形態を示す燃料電池の構成図である。

【図8】同、燃料電池の断面図である。

【図9】同、等価回路を示す図である。

【図10】本発明の第1の実施例に用いたフラーレン誘導体凝集ペレットの複素インピーダンスの測定結果を示す図である。

【図11】同、凝集ペレットのプロトン伝導率の温度依存性を示す図である。

【図12】本発明の実施の形態を示す水素-空気電池の構成図である。

【図13】本発明の他の実施の形態を示す電気化学デバイスの概略構成図である。

【図14】本発明の更に他の実施の形態を示す電気化学デバイスの概略構成図である。

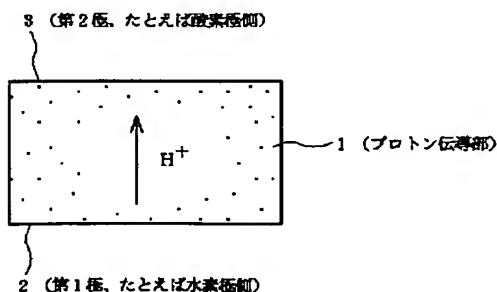
【図15】フラーレン分子の構造図である。

【図16】フラーレン誘導体の従来公知の製造方法を示す図である。

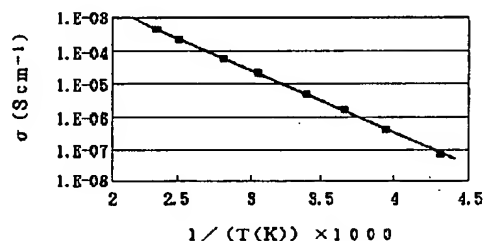
【符号の説明】

1…プロトン伝導部、2…第1極、2a…触媒、3…第2極、3a…触媒、20…プロトン伝導体、21…水素極、22…空気極、30…負極活物質、31…負極、33…正極（ガス電極）、34…プロトン伝導体、35…ガスケット、37…負極活物質、38…負極、39…正極活物質、40…正極、41…プロトン伝導体

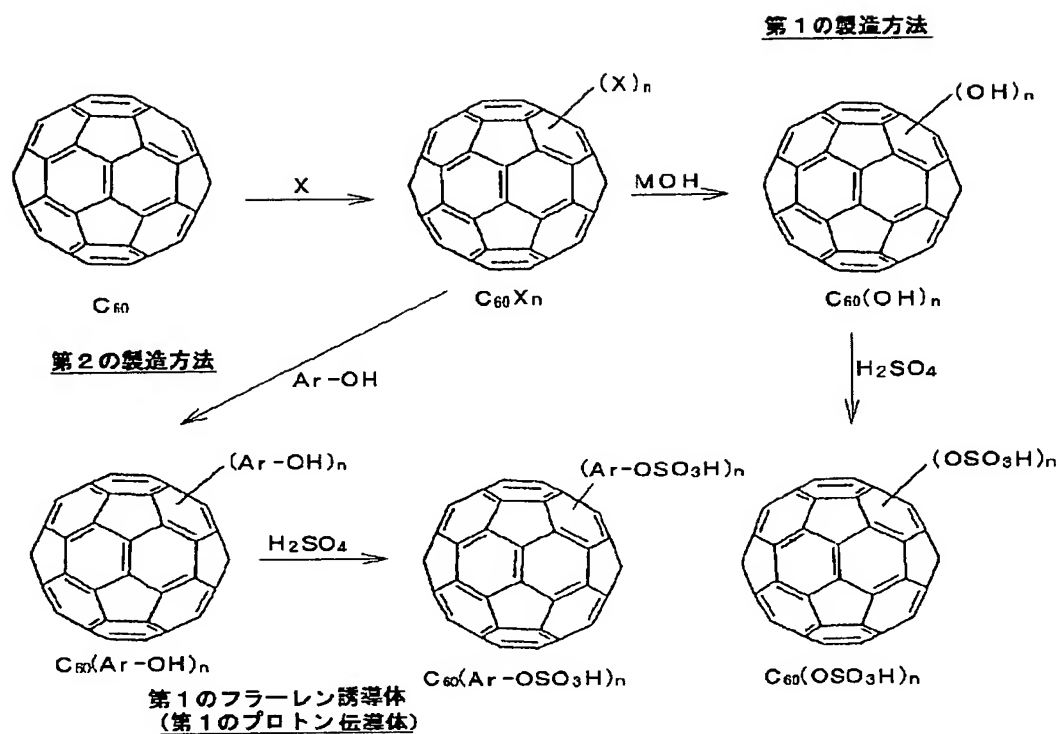
【図7】



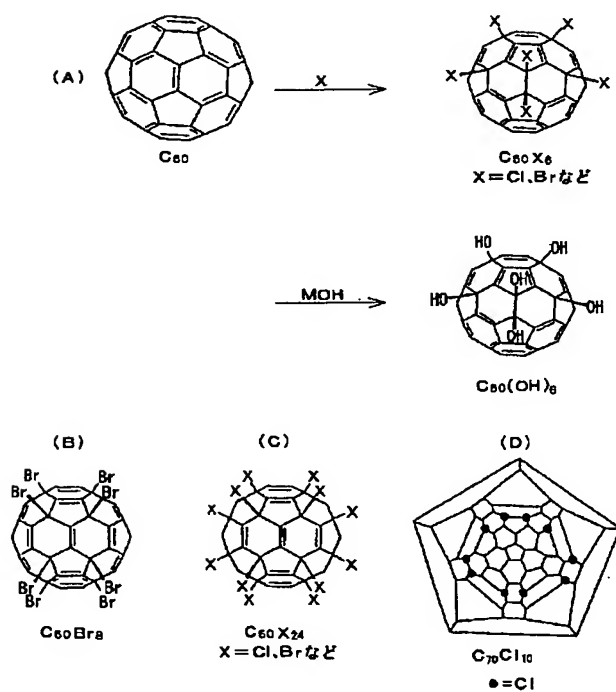
【図11】



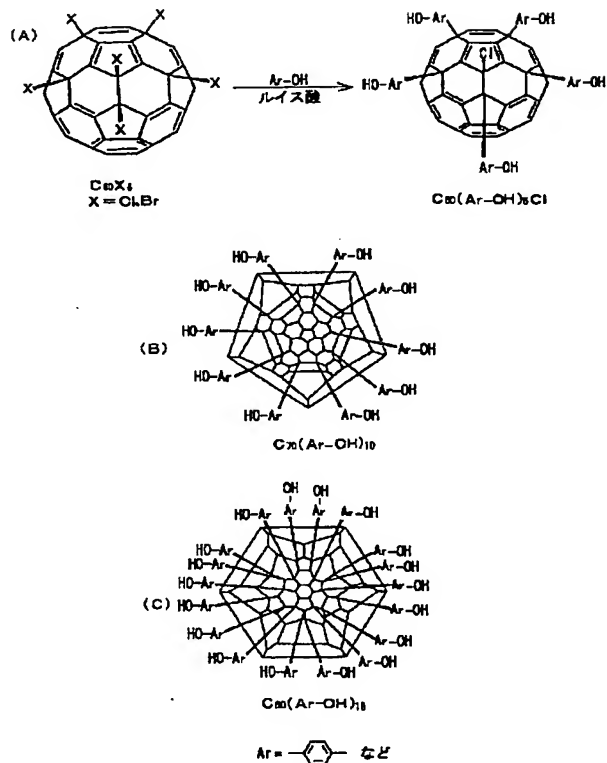
【図1】



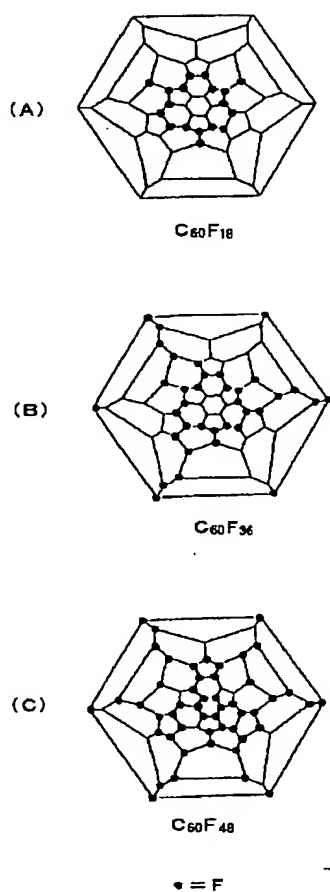
【図2】



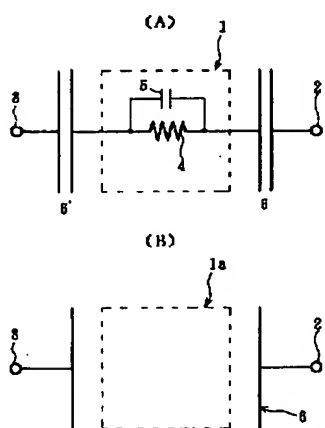
【図4】



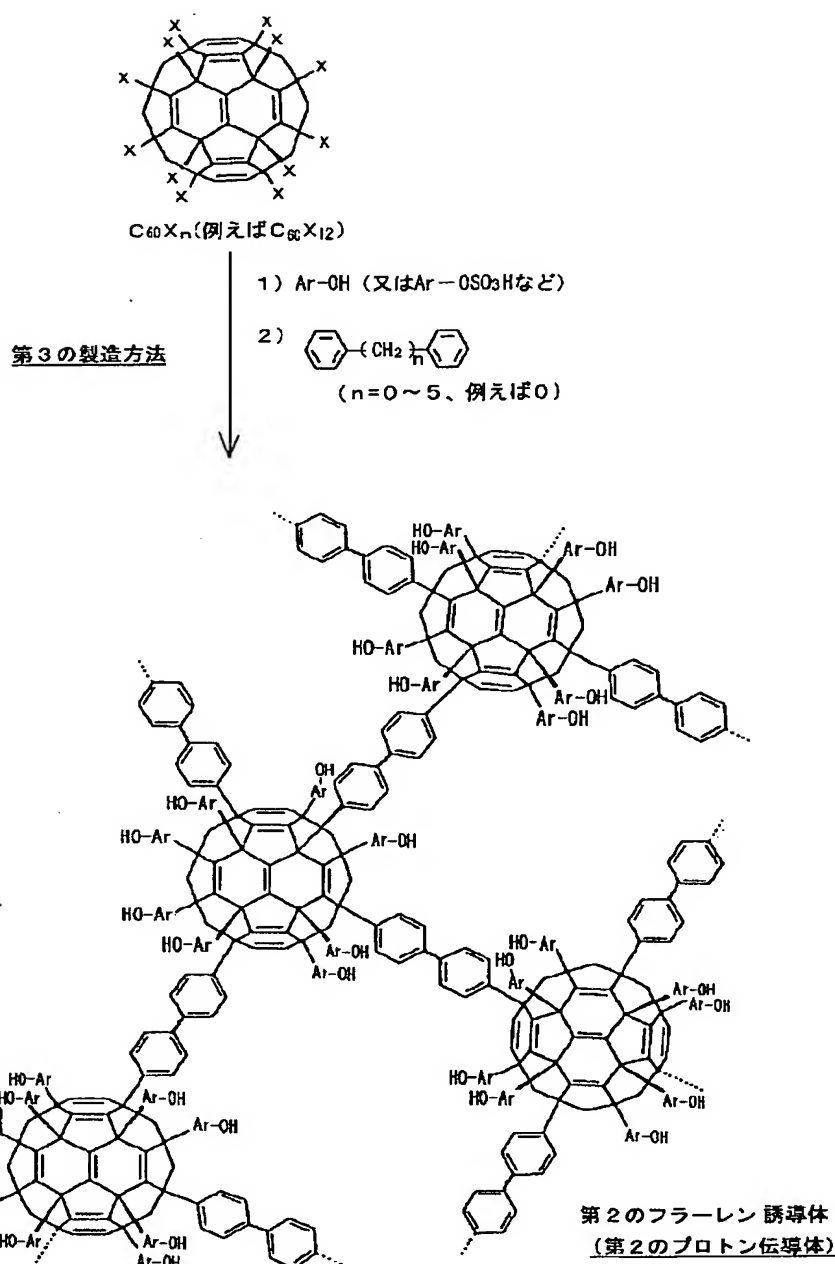
【図3】



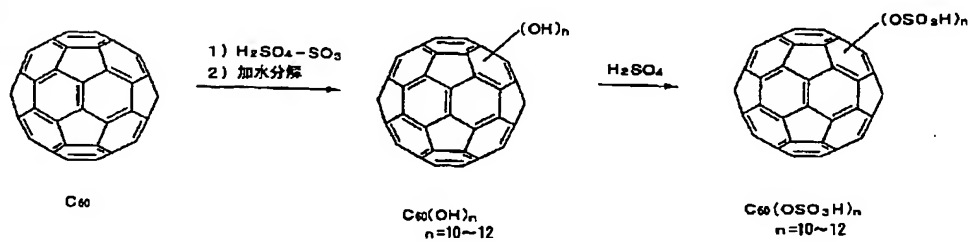
【図9】



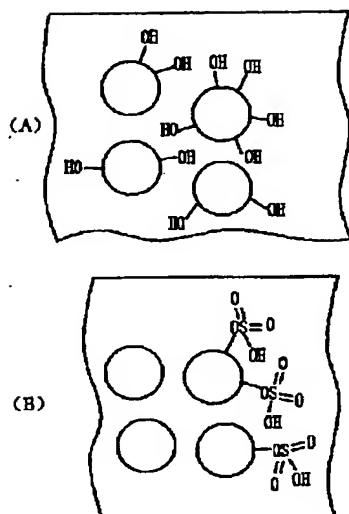
【図5】



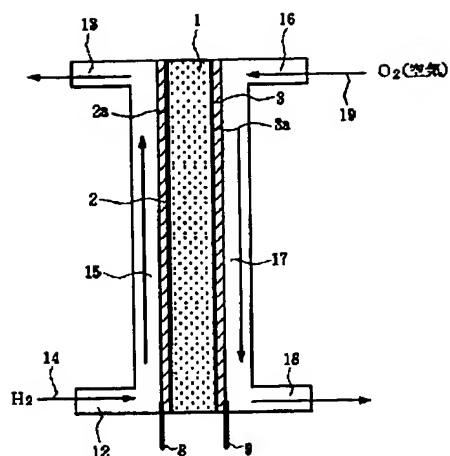
【図16】



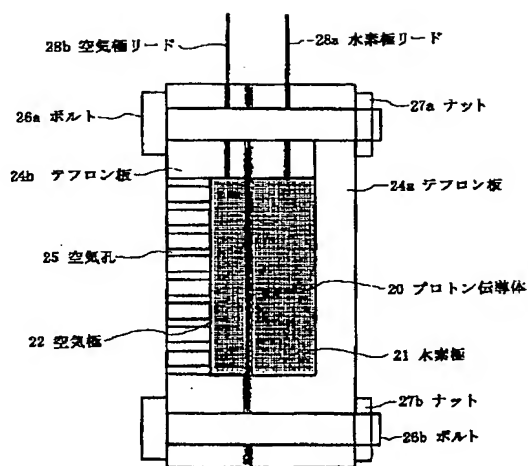
【図6】



【図8】

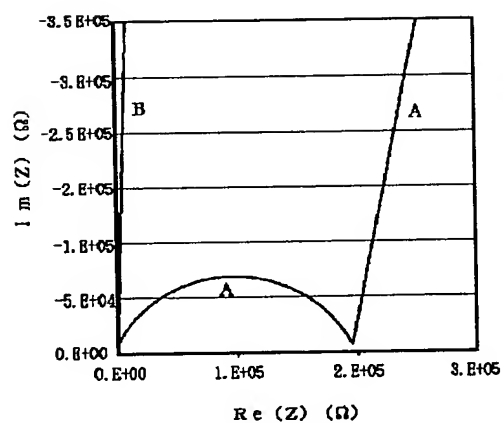


【図12】

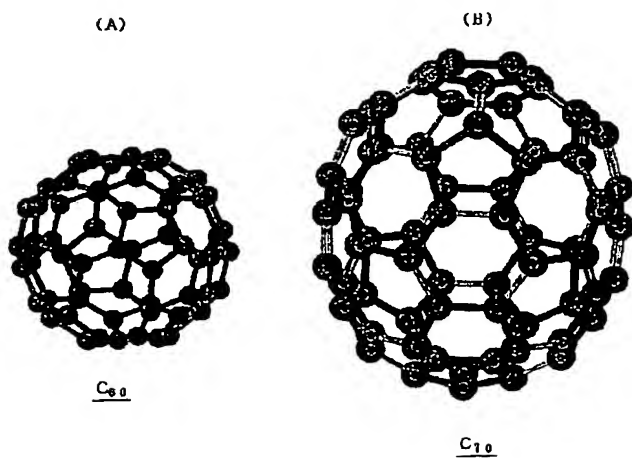


本発明に基づく水素-空気電池の概略

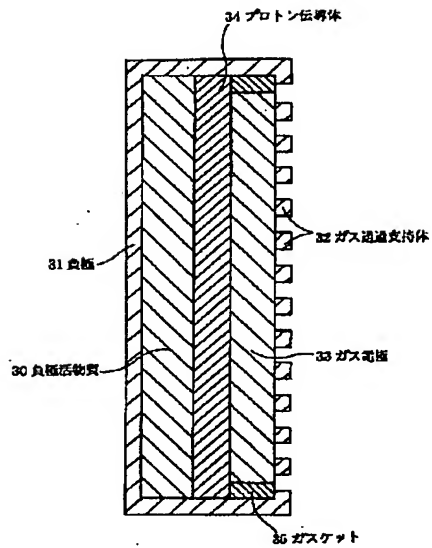
【図10】



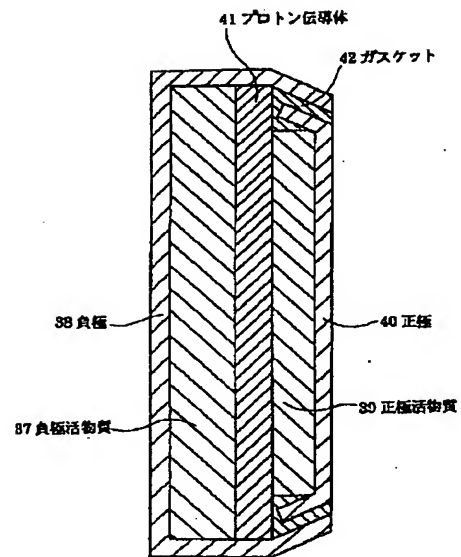
【図15】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

C 0 7 C 309/25

H 0 1 M 8/02

8/10

// C 0 1 B 3/00

F I

C 0 7 C 309/25

H 0 1 M 8/02

8/10

C 0 1 B 3/00

テーマコード(参考)

P

B

Fターム(参考) 4G040 AA32 AA42

4G140 AA32 AA42

4H006 AA02 AC41 AC61 BA65 BA67

BB12 BD70 BE10 BE14 FC56

FE12

4H039 CA60 CA80 CD10 CD20

5H026 AA06 EE17

THIS PAGE BLANK (USPTO)